

Список литературы

1. Вайсман, Я.И. Компостирование твердых органических отходов производства и потребления. Вермикомпостирование: /Я.И. Вайсман. Пермь: Изд-во Перм. гос. тех. ун-та, 2010. – 557 с.

---

УДК 544.723.2: 547.556.9

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕСТ-СИСТЕМ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОД**

**Маслакова Татьяна Ивановна,**  
канд. хим. наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,  
г. Екатеринбург, E-mail: [biosphera@usfeu.ru](mailto:biosphera@usfeu.ru)

**Первова Инна Геннадьевна,**  
д-р хим. наук, заведующая кафедрой,  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,  
г. Екатеринбург, E-mail: [biosphera@usfeu.ru](mailto:biosphera@usfeu.ru)

**Маслаков Павел Александрович,**  
ассистент, ФГБОУ ВО Уральский государственный лесотехнический университет,  
г. Екатеринбург, E-mail: [biosphera@usfeu.ru](mailto:biosphera@usfeu.ru)

**Алешина Людмила Викторовна,**  
канд. хим. наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет»,  
г. Екатеринбург, E-mail: [biosphera@usfeu.ru](mailto:biosphera@usfeu.ru)

**Вураско Алеся Валерьевна,**  
д-р техн. наук, заведующая кафедрой,  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,  
г. Екатеринбург, E-mail: [vurasko2010@yandex.ru](mailto:vurasko2010@yandex.ru)

**Симонова Елена Игоревна,**  
ассистент, ФГБОУ ВО Уральский государственный лесотехнический университет,  
г. Екатеринбург, E-mail: [bliznyakova1989@mail.ru](mailto:bliznyakova1989@mail.ru)

**Ключевые слова:** целлюлозосодержащая матрица, модифицированные сорбенты, твердофазные реагентные индикаторные системы, качество воды.

**Аннотация.** Методом иммобилизации гетарилформаза на целлюлозные матрицы-носители синтезированы новые сорбенты, применимые для концентрирования и экспресс-определения ионов металлов. Изучены закономерности адсорбции на целлюлозную матрицу формаза реантов, установлено влияние структуры молекулы реагента и состава целлюлозной композиции на химико-аналитические характеристики получаемых тест-систем для оценки качества водных сред.

STUDY OF TECHNICAL CELLULOSE TO PRODUCE  
EXPRESS ANALYTIC SYSTEM FOR WATER SAFETY CONTROL

Maslakova Tatiana Ivanovna,  
Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor,  
Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, E-mail: [biosphera@usfeu.ru](mailto:biosphera@usfeu.ru)

Pervova Inna Gennadievna,  
holder of an Advanced Doctorate in Chemical Sciences, head of the Department,  
Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, E-mail: [biosphera@usfeu.ru](mailto:biosphera@usfeu.ru)

Maslakov Pavel Alexandrovich,  
Assistant, Ural State Forest Engineering University,  
Yekaterinburg, E-mail: [biosphera@usfeu.ru](mailto:biosphera@usfeu.ru)

Aleshina Lyudmila Viktorovna,  
Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor,  
Ural State University of Economics, Yekaterinburg, E-mail: [biosphera@usfeu.ru](mailto:biosphera@usfeu.ru)

Vurasko Alesya Valeryevna,  
holder of an Advanced Doctorate in Engineering Sciences, head of the Department,  
Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, E-mail: [vurasko2010@yandex.ru](mailto:vurasko2010@yandex.ru)

Simonova Elena Igorevna,  
assistant, Ural State Forest Engineering University,  
Yekaterinburg, E-mail: [bliznyakova1989@mail.ru](mailto:bliznyakova1989@mail.ru)

**Key words:** *cellulose-containing matrix, modified sorbents, hard-phase analytic system, water safety control.*

**Abstract.** *Advanced sorbents are synthesized by immobilizing hetarylformazans on cellulose carrier matrices. While studying adsorption of formazans onto cellulose matrices, it was established that the reagent molecule structure and the pulp-cellulose composition result to the chemical-analytical characteristics of the hard-phase analytic system. The sorbents are applied for concentration and rapid determination of ions metals in aqueous media.*

Одним из направлений решения проблемы создания эффективных и надежных средств экспрессного тестирования качества вод [1-8] является развитие базы твердофазных сорбентов/матриц, способных как к модификации поверхности органическими лигандами, так и к избирательному взаимодействию с ионами металлов. Определяющими при этом становятся следующие их характеристики: развитая поверхность материалов, разнообразие форм использования, механическая прочность, высокая емкость. Разработка простых, чувствительных и селективных твердофазных реакционных индикаторных систем (ТРИС), аналитическое применение которых основано на методах сорбционного концентрирования, выделения и разделения веществ, стимулирует поиск высокоэффективных и сравнительно недорогих сорбентов на основе различных натуральных/природных матриц.

С этой точки зрения особый интерес представляют целлюлозосодержащие сорбенты (ЦСС), полученные окислительно-органосольвентным способом из отходов переработки шелухи риса и соломы овса, в виде бумажных отливок [9,10].

Уникальные физико-химические свойства этих сорбентов (высокая гидрофильность, присутствие в составе реакционно-способных групп –COOH, –OH, –CO, наличие большого количества аморфных областей целлюлозы, контролируемая исходная нейтральная окраска) способствуют развитию гибридных методов анализа, сочетающих в одной аналитической процедуре процессы разделения, концентрирования, визуального и оптического детектирования.

В данной работе систематизированы сведения о создании и исследовании аналитического применения ТРИС на основе представленных целлюлозосодержащих сорбентов.

В качестве хромофорного реагента выбраны полидентатные формазаы, поскольку наличие в их структуре сопряженной азогидразонной группировки и дополнительного координационного центра обеспечивает не только интенсивное поглощение света в видимой области спектра, но и устойчивость металлокомплексов на их основе за счет повышения дентатности, что позволяет использовать их в качестве аналитических реагентов для определения металлов [11, 12].

Авторами разработаны следующие подходы для получения визуально наблюдаемого и легко измеряемого эффекта с помощью оптических методов детектирования на целлюлозосодержащих матрицах:

1) создание твердофазных реактивных индикаторных систем на основе иммобилизованного на целлюлозосодержащий сорбент/матрицу определенного гетарилформазаы;

2) создание аналитических систем, основанных на предварительном концентрировании матрицей определяемого иона с последующей его «проявкой» формазаы.

При исследовании первого способа получения ТРИС за счет иммобилизации формазаы на бумажные носители из шелухи риса и овса отмечено влияние наличия в целлюлозной подложке карбоксильных групп, несвязанных водородными связями, на строение аналитического реагента. Так, при пропитке твердофазного носителя растворами 1-фенил-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)- и 1-толил-3-этил-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазаы наблюдается небольшое батохромное изменение цвета твердофазного реагента по сравнению с цветом исходных растворов ( $\Delta\lambda=40-50$  нм), что снижает контрастность восприятия. Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режиме вторичных электронов, спектроскопии диффузного отражения, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов функционала плотности (B3LYP) с базисом 6-31G\*\* системы «сорбент-сорбат» установлено, что модификация матрицы-носителя гетарилформазаы группировками приводит к изменению состава и строения твердофазного носителя и способствует реализации определенной формы иммобилизованного реагента, отвечающей принципу минимального удовлетворения координационных требований иона металла.

В то же время благодаря высокому содержанию карбоксильных групп (89,8%) на ЦСС из шелухи риса и овса иммобилизованные формазаы удерживаются и при контакте с водными растворами солей Cu(II), Hg(II), Zn(II) и Pb(II) образуют глубокоокрашенные комплексные соединения ( $\Delta\lambda=80-180$  нм). При изучении сорбционно-аналитических характеристик применяемых сорбентов отмечено, что сорбционная способность и максимальная степень извлечения ионов Co(II), Ni(II), Cu(II), Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) и Pb(II) зависит от характера гетероцикла иммобилизованного формазаы и увеличивается в ряду: бензтиазолил- < пиримидинил- < бензилбензимидазолил.

Показана принципиальная возможность тест-определения ртути(II) с использованием 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)- и 1-(4-карбоксифенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)формазаы в сточных и природных водах в пределах 2-46 мг/дм<sup>3</sup> и 0,1-45,5 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно. Нижняя граница определяемых содержаний ртути(II) с использованием 1-(4-карбоксифенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)формазаы составляет 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. При определении содержания ионов свинца(II) с помощью 1-(4-толил)-3-этил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формазаы предел обнаружения – 0,04 мг/дм<sup>3</sup>.

Однако целлюлоза из шелухи состоит из коротких волокон, что затрудняет использование данного сорбента в качестве матрицы из-за низких прочностных характеристик. Поэтому для повышения механической прочности исследуемого сорбционного материала была составлена композиция на основе технической целлюлозы, полученной как из шелухи риса, так и соломы овса, которая выступает в качестве армирующего материала. Оптимальным установлен следующий состав композиции (%), содержание от общей массы композиции): 50 –

целлюлозы из шелухи риса и 50 – целлюлозы из соломы овса. Однако выявлено, что иммобилизованные формазановые группировки на таких матрицах удерживаются слабо, что приводит к вымыванию их потоком анализируемого раствора.

Известно, что на чувствительность, селективность и точность определения токсикантов в реальных водных средах с помощью ТРИС зачастую оказывает большое влияние матричный состав пробы, а также низкие концентрации определяемых компонентов. В этом случае использование методов предварительного концентрирования позволяет выделить следовые концентрации веществ из большого объема солевого раствора сложного состава, снизить пределы обнаружения, устранить полностью или значительно уменьшить влияние фоновых макроэлементов, что, в свою очередь, повышает избирательность, чувствительность анализа и сокращает время проведения анализа [4,5,7,8].

Показано, что при реализации второго подхода к созданию твердофазных аналитических систем предварительное концентрирование ионов металлов происходит благодаря большому количеству аморфных областей и высокому содержанию карбоксильных групп (89,8%) в технической целлюлозе из шелухи риса. Согласно полученным данным, максимальная адсорбционная емкость ( $a_{\max}$ ) по ионам металлов, рассчитанная по уравнению Ленгмюра, составляет для Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) 86,92; 68,20; 70,05; 59,35; 84,23 ммоль/кг, соответственно.

При контакте с растворами гетарилформазанов (метод «проявки») удерживаемые на матрице ионы металлов образуют с органическими лигандами глубокоокрашенные комплексы соединения ( $\Delta\lambda = 80-180$  нм). Показана принципиальная возможность тест-определения ртути(II) с использованием 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)- и 1-(4-карбоксифенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)формазанов на матрицах из шелухи риса и овса в сточных водах в пределах 2,0–46,0 и 0,1–20,0 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно. Нижняя граница определяемых содержаний ртути(II) с использованием 1-(4-карбоксифенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)формазана составляет 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. При определении содержания ионов свинца(II) с помощью 1-(4-толил)-3-этил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формазана предел обнаружения – 0,04 мг/дм<sup>3</sup>.

Кроме того матрицы, имеющие разные прочностные характеристики, можно накладывать друг на друга в проточной ячейке, выполняя одновременную сорбцию различных элементов, при этом на каждом диске носителя можно сконцентрировать 2-3 элемента с последующим определением каждого из них реакцией «проявки» с подходящим органическим реагентом. Показана возможность тест-определения ртути(II) и меди(II) с использованием 1-(4-карбоксифенил)- и 1-фенил-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)формазанов на матрице из шелухи риса и соломы овса в природных водах. Нижняя граница определяемых содержаний ртути(II) составляет 0,06 мг/дм<sup>3</sup>, меди(II) – 0,05 мг/дм<sup>3</sup>.

На основе оптимизированных условий концентрирования металлов построены одноцветные цветовые шкалы для определения меди(II), никеля(II), цинка(II), ртути(II), кадмия(II), свинца(II), редкоземельных элементов, где каждому значению концентрации металла соответствует цифровое значение интенсивности цвета RGD.

Разработанные ТРИС апробированы на реальных объектах: в природных и дождевых водах, снежном покрове, смыве с листьев деревьев, расположенных вдоль городских магистралей. Показано удовлетворительное совпадение данных визуального определения с результатами количественного анализа в области средних значений стандартной шкалы. Метрологические характеристики свидетельствуют об их правильности и отсутствии систематических погрешностей. Правильность методик доказана методом инверсионной вольтамперометрии и методом «введено-найдено»

Таким образом, представленные в данной работе различные сочетания хромогенных реагентов и матриц, полученных на основе технической целлюлозы, позволяют регулировать чувствительность и избирательность экспрессных тест-средств.

Разработанные ТРИС для определения ионов металлов благодаря своей компактности, экспрессности, энергосбережению с успехом могут использоваться в режиме on-line, что незаменимо при контроле объектов окружающей среды при чрезвычайных экологических и иных ситуациях.

## Список литературы

1. Золотов Ю.А. Разделение и концентрирование в химическом анализе // Рос. хим. журнал. 2005. Т. 49. № 2. С. 6-10.
2. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
3. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 323 с.
4. Золотов Ю.А. Химический анализ без лабораторий: тест-методы // Вестн. РАН. 1997. Т.67. № 6. С. 508-513.
5. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304с.
6. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. М.: ВИНТИ РАН, 2002. 265 с.
7. Амелин В.Г. Ди- и триаминотриарилметановые реагенты, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, в химических тест-методах анализа // Журн. аналит. химии. 2008. Т.63, №3. С. 327-329.
8. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. 2000. Т.69. № 3. С. 203-217.
9. Вураско А.В., Минакова А.Р., Дрикер Б.Н. Кинетика окислительно-органосольвентной делигнификации недревесного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2010. № 1. С. 35-40.
10. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Первова И.Г., Минакова А.Р., Мертин Э.В. Разработка сорбционного материала на основе технической целлюлозы однолетних растений // Материалы четвертой международной научно-практической интернет-конференции «Леса России в 21 веке». Санкт-Петербург. 2010. С. 150-153.
11. Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сыроева Л.П., Русинова Л.И. Химия формазанов. М.: Наука, 1992. 376 с.
12. Прогресс в химии формазанов / Под ред. проф. Липунова И.Н. и д.х.н. Сигейкина Г.И. М.: ООО Издательство «Научный мир», 2009. 296 с.

---

УДК 676.017.274

## СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕГО РАДИУСА ПОР БУМАГИ

**Агеев Максим Аркадьевич,**

**канд. техн. наук, доцент,**

**ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,**

**г. Екатеринбург, E-mail: [m-ageev@yandex.ru](mailto:m-ageev@yandex.ru)**

**Ключевые слова:** бумага, пористость бумаги, структура бумаги, капиллярная структура.

**Аннотация.** В работе исследована возможность использования стандартного прибора по определению воздухопроницаемости (ВП-2) для определения среднего радиуса пор в бумажном полотне.